

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

 BLACK BORDERS

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

T 001000809/9

001000809/9

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001000809

WPI Acc No: 1973-78090U/197351

Polyesters by ester exchange - using zinc-germanium synergistic catalyst

Patent Assignee: EASTMAN KODAK CO (EAST)

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No.	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2173075	A					197351 B
GB 1417738	A	19751217				197551

Priority Applications (No Type Date): US 72227957 A 19720222

Abstract (Basic): FR 2173075 A

Linear polyester resins, partic. polyethylene terephthalate, are formed by condensing a lower dialkyl ester of a dicarboxylic acid with a glycol by an ester exchange reaction, by heating and condensing the monomers in the presence of a synergistic catalyst combination contg. a catalyst quantity of Zn cations and a synergistic catalyst quantity of Ge cations in the ratio Zn:Ge

Title Terms: ESTER; EXCHANGE; ZINC; GERMANIUM; SYNERGISTIC; CATALYST

Derwent Class: A23

International Patent Class (Additional): B01J-011/06; C08G-017/01;
C08G-063/36

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A07; A05-E01A

Polymer Fragment Codes (PF):

001 012 02- 075 081 143 144 155 163 166 169 170 171 239 262 293 331
344 345 357 398 435 44& 481 483 512 516 518 541 689

?

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.173.075

(21) N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.06010

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt 21 février 1973, à 11 h 1 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 40 du 5-10-1973.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 08 g 17/01; B 01 j 11/06.

(71) Déposant : Société dite : EASTMAN KODAK COMPANY, résidant aux États-Unis d'Amérique.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jean Lecas, Département des brevets et licences Kodak-Pathé.

(54) Nouveau procédé pour préparer des polyesters.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
22 février 1972, n. 227.957 aux noms de Kenneth Thomas Barkey, Carl Thomas
Brozek et Douglas Charles May.*

La présente invention est relative à la préparation de polyesters linéaires d'acide téréphthalique et de glycol et plus particulièrement à un procédé d'échange d'ester amélioré.

Pour préparer les polyesters décrits ci-dessus, on forme, généralement, 5 en premier un polymère qui a une masse moléculaire relativement faible souvent appelé "monomère", avec un degré moyen de polymérisation d'environ 4 ou peut être moins. On prépare ce monomère de manière classique en présence d'un catalyseur d'alcoolyse par une réaction d'échange d'ester, qui consiste à condenser un ester dialkylique inférieur d'un acide dicarboxylique ou d'acides 10 avec un excès stoechiométrique d'un glycol ou de glycols jusqu'à ce que la plus grande partie de l'ester dialkylique ait été transformée en ester glycolique et en polyester inférieur. Une telle transformation est mesurée par le degré de consommation du glycol théoriquement disponible, ou par la mesure de la quantité d'alkanol formée et récupérée comme sous-produit. On appelle 15 "monomère" ce produit qui provient de la réaction d'échange d'ester, mais on peut également l'appeler "protopolymère" ou "protopolyester", bien qu'aucun de ces termes ne soit particulièrement approprié. Un chauffage supplémentaire du produit d'échange d'ester ou "protopolyester", en présence d'un catalyseur de polycondensation, dans des conditions qui facilitent l'élimination du glycol 20 comme sous-produit, conduit alors à une augmentation progressive du poids moléculaire du polyester. À des stades intermédiaires, tels que des poids moléculaires compris entre environ 2000 et 15 000, on dit que le polymère est un prépolymère. La viscosité intrinsèque des prépolymères de polytéréphthalate d'éthylène glycol est comprise normalement entre environ 0,1 et environ 0,50. 25 La croissance de la chaîne est d'ordinaire effectuée jusqu'à ce que l'on obtienne un poids moléculaire d'au moins 14 000 - 50 000 ou plus. Ce poids moléculaire correspond à une viscosité intrinsèque de 0,5 à 1,5 ou plus pour le polytéréphthalate d'éthylène glycol.

Plus particulièrement, pour préparer du polytéréphthalate d'éthylène 30 glycol, on fait réagir le téraphthalate de diméthyle avec de l'éthylène glycol pour donner un mélange de méthanol, de téraphthalate de bis(β-hydroxyéthyle) et des polymères de faible poids moléculaire. On catalyse cette réaction d'échange d'ester par n'importe quel catalyseur d'alcoolyse bien connu de la technique antérieure tels que des ions zinc divalents ajoutés sous la forme d'acétate. 35 Lorsque la réaction d'échange d'ester est terminée, et en présence d'un catalyseur de polymérisation, ou d'un catalyseur de polycondensation tel que le trioxyde d'antimoine, on peut continuer la réaction de polymérisation soit sous la forme d'une réaction de polymérisation en phase fondu, soit en phase solide en augmentant la température de réaction, et en diminuant la pression. Ce 40 procédé permet l'élimination de l'éthylène glycol comme sous-produit, du mélange

réactionnel à l'équilibre, pour donner un polytéraphthalate d'éthylène glycol de poids moléculaire supérieur.

On a l'habitude de continuer la réaction de polymérisation jusqu'à ce que le poids moléculaire du polymère ait atteint une valeur utile donnée.

- 5 Ordinairement, on exprime cette valeur sous la forme de la valeur de la viscosité intrinsèque telle que définie par l'équation :

$$V.I. = (\eta)_{c \rightarrow 0} = \frac{\text{Log } \eta / \eta_0}{C}$$

- où η et η_0 sont les viscosités respectives du solvant pur et d'une solution qui contient Cg de polymère pour 100 cm³ de solvant. On détermine la viscosité 10 intrinsèque du polyester dans un solvant phénol : chlorobenzène, dans un rapport molaire de 60 : 40, à 25°C. Pour des buts pratiques, on transforme la viscosité intrinsèque en "viscosité inhérente" en tenant compte de la quantité (0,25 g) de polyester dissous dans le solvant. La différence entre les deux viscosités est très petite, par exemple de 0,02. Ainsi, une viscosité inhérente de 0,62 est 15 équivalente à une viscosité intrinsèque de 0,64. On utilisera ci-après le terme de "viscosité inhérente" pour décrire le degré de polymérisation des polyesters préparés dans les exemples.

- On sait que la viscosité intrinsèque finale du polytéraphthalate d'éthylène glycol extrudé doit être supérieure à 0,5 pour obtenir les propriétés 20 physiques avantageuses obtenues en étirant et en recuisant le produit, pour la stabilité dimensionnelle du polymère sous la forme de fil.

- Les valeurs de la viscosité intrinsèque pour d'autres polyesters correspondent à des poids moléculaires quelque peu différents, par exemple, le polytéraphthalate de 1,4-cyclohexylenediméthylène glycol a des viscosités intrinsèques supérieures, pour n'importe quel poids moléculaire donné, à celles du polytéraphthalate d'éthylène glycol.

- Le polytéraphthalate d'éthylène glycol ci-dessus a son point de fusion qui subit une dégradation thermique qui augmente proportionnellement à la température. En présence d'oxygène, il y a un phénomène d'oxydation, qui est 30 également accéléré par des températures supérieures. Bien que la vitesse de réaction de polymérisation, dans certaines limites, augmente avec la température, le temps nécessaire pour produire un polymère qui a un poids moléculaire suffisant pour une application commerciale est tel que d'ordinaire on obtient des produits colorés, qui nuisent à l'utilisation du polymère. On a suggéré, pour 35 améliorer la couleur, de changer les catalyseurs et/ou d'ajouter des stabilisateurs de couleur. Il est évident que si l'on a obtenu quelques succès par ce procédé, il n'y a pas eu de solution complète à ce problème de décoloration.

Les catalyseurs, que l'on peut utiliser, à la fois dans la réaction d'échange d'ester et dans la réaction de polycondensation, pour préparer les

polyesters, comprennent des composés organiques et minéraux de métaux tels que le titane, le manganèse, l'antimoine, le zinc, l'étain, le plomb, le calcium, le cobalt, le lithium et le germanium et des mélanges de ces composés ; plusieurs de ces produits ont été autrefois utilisés. Dans la technique antérieure 5 on décrit, par exemple, un grand nombre de ces catalyseurs, certains d'entre eux sont décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 465 319, 2 720 502, et 2 727 881. Des catalyseurs particuliers connus auparavant et que l'on peut utiliser comprennent le titanate de tétraisopropyle, le dioxyde de titane, l'acétate de zinc, l'acétylacétionate de zinc, l'oxyde de plomb, l'oxyde de 10 calcium, l'éthoxyde de lithium, le trioxyde d'antimoine, les oxydes de manganèse, les oxydes de germanium, etc. Généralement on préfère utiliser les acétates, les chlorures, les nitrates, les sulfates, les oxydes, et les alkoxydes de l'un ou de plusieurs des métaux zinc, manganèse, étain, plomb, titane, antimoine, cobalt, et lithium.

15 On peut, par exemple, utiliser le système catalyseur d'acétate de zinc et de titanate de tétraisopropyle pour obtenir l'activité réactionnelle souhaitée. On utilise généralement le catalyseur ou le mélange catalyseur à une concentration comprise entre environ 10^{-5} et 2×10^{-3} en masse du téraphthalate de dialkyle transtétrifié ou la masse du monomère condensé. On peut également utiliser 20 des pourcentages supérieurs ou inférieurs. Généralement, on utilise avantageusement une quantité comprise entre environ 2×10^{-5} et environ 5×10^{-4} de catalyseur en masse du réactif ci-dessus. Des catalyseurs d'échange d'ester préférés comprennent, par exemple, l'acétate de zinc, l'acétate de manganèse, l'acétate cobalteux, l'acétate de lithium et le titanate de tétraisopropyle. Toutefois, 25 beaucoup d'autres sont connus. Des catalyseurs de polycondensation préférés, comprennent, par exemple, le trioxyde d'antimoine, l'alkoxyde d'antimoine, les sels d'antimoine tels que le sulfate d'antimoine, l'acétate d'antimoine et le chlorure d'antimoine, de préférence en association, ou addition à l'antimoine, avec un ou plusieurs sels de zinc tels que l'acétate de zinc. La quantité de 30 catalyseur de polycondensation utilisée est comprise généralement entre environ 2×10^{-5} à environ 5×10^{-4} en masse du monomère.

Si l'utilisation d'un catalyseur de polyestérification d'antimoine est préférée dans la technique antérieure et si elle est souhaitable pour plusieurs raisons, qui sont bien connues de l'homme de l'art, une telle utilisation dans 35 des opérations au niveau de la fabrication à l'usine donne souvent des problèmes particuliers, qui non seulement provoquent une couleur grise non souhaitable, mais aussi bouche le filtre et même donne des imperfections du film excessives dans le film orienté biaxialement, et la rupture des fibres en filaments et/ou la décoloration quand le polyestér est transformé en un de ces produits définitifs. 40 En conséquence, des procédés ont été développés, tels que ceux décrits au brevet

des Etats-Unis d'Amérique 3 497 477, pour éliminer la couleur grise du polymère fini par des réactions d'oxydation, ou pour éviter la formation de couleur grise en utilisant un catalyseur de transestérification de zinc et un catalyseur de dioxyde de germanium soluble dans le glycol, pour la réaction de polycondensation 5 du protopolymère d'un glycol et de l'acide téréphthalique comme décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 497 475. Dans ce dernier brevet l'exemple 3 décrit l'utilisation d'un mélange catalyseur de dioxyde de germanium et d'acétate de zinc dihydraté, dans lequel les catalyseurs sont présents dans un rapport molaire de 1 : 1, chaque catalyseur étant présent à raison de 2×10^{-4} mole, 10 par mole de téréphthalate de diméthyle utilisé. Le brevet anglais 1 254 879 décrit l'utilisation d'un composé de germanium comme catalyseur pour la réaction de polycondensation en présence d'acétate de zinc dans lequel on ajoute le composé germanium en deux fois. La quantité de germanium ajoutée chaque fois ne doit pas être inférieure à 2×10^{-5} en masse exprimée en teneur en germanium 15 par rapport à l'acide téréphthalique dans le monomère de téréphthalate de bishydroxyéthyle trouvé.

La présente invention a pour objet un nouveau procédé pour préparer des polyesters.

Le procédé de l'invention pour préparer une résine de polyester linéaire 20 qui consiste à condenser un ester dialkylique inférieur d'un acide dicarboxylique avec un glycol en présence d'un catalyseur d'alcoolysé par une réaction d'échange d'ester pour former un monomère, puis à continuer de le chauffer et à le polycondenser en présence d'un catalyseur de polycondensation dans des conditions qui facilitent l'élimination du glycol, comme sous-produit, pour former cette 25 résine de polyester, est caractérisé en ce que l'on chauffe et en ce que l'on condense le monomère en présence d'une quantité catalytique d'une combinaison catalytique de polycondensation synergique qui contient une quantité catalytique de cation zinc et une quantité catalytique synergique de cation germanium, le dit cation zinc et le dit cation germanium étant présent dans la dite combinaison 30 dans le rapport en masse d'environ 1,8 partie de cation zinc pour 1 partie de cation germanium.

La présente invention est donc relative à un procédé amélioré comprenant l'utilisation d'un composé de germanium soluble dans un glycol, de préférence le dioxyde de germanium, comme catalyseur de polycondensation. Toutefois, par 35 rapport à la technique antérieure, la présente invention utilise le composé germanium en association avec de l'acétate de zinc dihydraté, dans une combinaison catalytrice synergique de polycondensation, qui peut être ajoutée aux réactifs soit dans la phase d'échange d'ester, soit dans la phase de polycondensation, pour obtenir un polyester acceptable dans le commerce, à une vitesse 40 de polycondensation accélérée. On a trouvé, que lorsqu'on ajoute des concentra-

tions déterminées et relativement petites de cation germanium aux réactifs d'un procédé de polyestérification, au début de la réaction d'échange d'ester et/le cation zinc est présent comme catalyseur, le cation germanium ne reste pas inactif envers le cation zinc, et que, de manière surprenante, il a un effet de synergie sur l'effet catalytique de polycondensation du cation zinc. L'effet de synergie inattendu du cation germanium sur l'activité catalytique du cation zinc dans la combinaison catalysatrice de polycondensation de l'invention, pendant l'étape de polycondensation, permet d'utiliser beaucoup plus de composés de zinc comme catalyseurs pour la préparation de polyesters, tels que le poly-
téraphthalate d'éthylène glycol, à une vitesse rapide et de qualité élevée, c'est-à-dire à une viscosité intrinsèque élevée, une faible couleur, une faible teneur en éther, un point de fusion élevé et une grande stabilité à la chaleur, tout en permettant d'utiliser des quantités minimales de composés germanium.

On a trouvé que l'on obtient un effet de synergie optimal du cation germanium sur le cation zinc lorsque l'on utilise 36 parties de cation germanium avec 65 parties cation zinc, pour un million de parties de téraphthalate de diméthyle utilisé pour préparer le monomère. Pour faciliter la description, les "parties" de catalyseur utilisées suivant l'invention seront définies en " 10^{-6} de Ge" ou " 10^{-6} de Zn". Il est bien entendu, toutefois, que le terme " 10^{-6} ", signifie parties des catalyseurs de cation germanium et de cation zinc en masse, pour un million de parties de téraphthalate de diméthyle, en masse utilisé pour préparer le monomère.

L'effet avantageux de la combinaison catalytique synergique de l'invention sur la vitesse de polymérisation pour transformer le prépolymère en polymère peut être facilement compris en se référant aux dessins.

La figure 1 illustre l'effet, sur la durée de polymérisation en phase fondu, exprimée en mn, nécessaire pour former un polytéraphthalate d'éthylène glycol qui a une viscosité inhérente de 0,62, à partir du monomère catalysé avec 65×10^{-6} de cation Zn provenant du catalyseur d'acétate de zinc dihydraté, en association avec différentes quantités du cation germanium, exprimées en 10^{-6} , provenant d'une forme soluble de dioxyde de germanium, par rapport à un million de parties de téraphthalate de diméthyle utilisé pour préparer le monomère. Ainsi, quand on n'utilise que 65×10^{-6} de cation zinc, la durée de polymérisation en phase fondu est de 218 mn (exemple 4). Toutefois, quand on associe 36×10^{-6} de cation germanium à 65×10^{-6} de cation zinc (exemple 9), la durée de polymérisation en phase fondu est réduite de manière importante à 140 mn, représentant ainsi une réduction de plus de 35/100. D'autre part, quand on augmente la quantité de cation germanium dans la combinaison catalytique à environ 300×10^{-6} (exemple 12), tout en conservant une quantité de cation zinc de 65×10^{-6} , la durée de polymérisation en phase fondu augmente à environ

180 mn. On notera également, que lorsque la quantité de catalyseur germanium dans la combinaison catalytique est augmentée à environ 576×10^{-6} pour 65×10^{-6} de cation zinc (exemple 13), la durée de polymérisation en phase fondue est d'environ 143 mn. Puisqu'on sait, que la pureté du polyester est d'ordinaire plus grande quand le polyester contient la quantité la plus petite de n'importe quel résidu de catalyseur, et puisque l'on sait que le catalyseur germanium est relativement cher, ce qui est dû à sa rareté sur le marché, il est évident à l'homme de l'art, que la présente invention fournit un procédé avantageux pour obtenir un polymère de qualité élevée dans le minimum de temps possible, avec des quantités minimales de catalyseurs, donc un coût de catalyseur le plus petit, et une teneur en catalyseur résiduelle la plus petite. Le terme "durée de polymérisation en phase fondue" utilisé dans l'invention signifie le temps nécessaire pour achever la polycondensation du polymère, tout en conservant le réactif sous vide à l'état fondu, pendant toute la phase de polycondensation.

La Fig. 1 représente en abscisse la durée en mn de polymérisation en phase fondue pour obtenir une viscosité inhérente de 0,60, avec à l'origine 120 mn, et en ordonnée le catalyseur cation germanium, pour 10^{-6} de téraphthalate de diméthyle utilisé en présence de 65×10^{-6} de cation zinc.

La Fig. 2 représente les effets synergiques des différentes quantités exprimées en 10^{-6} de cation germanium sur le cation zinc, comme catalyseur de polycondensation en 10^{-6} mesurées par la durée de polymérisation en phase fondue, exprimée en mn, nécessaire pour former un polytéraphthalate d'éthylène glycol à partir du monomère qui a une viscosité inhérente (VI) de 0,62. La ligne entière montre les effets obtenus avec le catalyseur cation zinc quand on utilise le zinc en l'absence de cation germanium. La ligne pointillée montre les effets synergiques obtenus avec les cations germanium-zinc de la combinaison catalytique. On peut voir, que si l'on utilise 65×10^{-6} de cation zinc et 9×10^{-6} de cation germanium (exemple 7) la durée de polymérisation en phase fondue est de 152 mn, tandis que si l'on utilise 260×10^{-6} de cation zinc, comme seul catalyseur de polycondensation, (exemple 6) la durée de polymérisation est d'environ 160 mn. Aussi on peut voir que, alors que l'on obtient la durée de polymérisation en phase fondue la plus faible, ou optimale avec 65×10^{-6} de cation zinc et 36×10^{-6} de cation germanium (exemple 9), l'effet synergique est à peu près aussi bon quand on associe 65×10^{-6} de cation zinc à 76×10^{-6} de cation germanium (exemple 10). Toutefois, ensuite, l'effet synergique diminue, de sorte que l'utilisation d'une combinaison catalytique de 65×10^{-6} de cation zinc et de 145×10^{-6} de cation germanium (exemple 11) donne seulement une durée de polymérisation en phase fondue légèrement plus rapide, que celle obtenue en utilisant un total de 260×10^{-6} de cation zinc seul. La Fig. 2 représente en abscisse la durée en mn de polymérisation en phase fondue pour

obtenir une viscosité inhérente de 0,62, et en ordonnée les parties totales de catalyseur pour 10^{-6} de téraphthalate de diméthyle utilisé.

La Fig.3 représente la durée de polymérisation en phase fondu exprimée en mn, nécessaire pour que le polytéraphthalate d'éthylène glycol polycondensé selon l'invention, atteigne une viscosité inhérente de 0,62, en utilisant des quantités différentes totales de la combinaison catalytique de polycondensation synergique comprenant le cation zinc et le cation germanium dans un rapport en masse de 1,8:1,0 de cation zinc au cation germanium, qui correspond à 65×10^{-6} de cation zinc pour 36×10^{-6} de cation germanium à la durée de polymérisation en phase fondu optimale représentée pour l'exemple 9 à la Fig.2. La Fig.3 montre, en outre, que l'effet synergique du cation germanium sur le cation zinc persiste quand la quantité de cation zinc est augmentée à 260×10^{-6} et que la quantité de cation germanium est utilisée, suivant les rapports ci-dessus, à raison de 145×10^{-6} (exemple 16). On obtient l'effet synergique, comme on peut le voir, même lorsque la combinaison catalytique ne comprend que $32,5 \times 10^{-6}$ de cation zinc et 18×10^{-6} de cation germanium dans le rapport ci-dessus (exemple 14). La Fig.3 représente en abscisse la durée de polymérisation en mn pour atteindre une viscosité inhérente de 0,62, et en ordonnée les parties totales de catalyseur pour 10^{-6} téraphthalate de diméthyle utilisé.

Les exemples suivants illustrent l'invention :

Dans un procédé classique pour la préparation d'un polytéraphthalate d'éthylène glycol, par polycondensation en phase fondu, suivant l'invention, on incorpore 34 kg de téraphthalate de diméthyle fondu, 22 kg d'éthylèneglycol, 7,5 kg d'acétate de zinc dihydraté (65×10^{-6} de zinc) et 1,8 g (36×10^{-6} de Ge) de dioxyde de germanium soluble dans un appareil de réaction en acier inoxydable classique muni d'un agitateur et d'un système condenseur-récupérateur (pour récupérer des vapeurs de méthanol qui s'échappent pendant la réaction d'échange d'ester). On chauffe progressivement le mélange obtenu, initialement à une température d'environ 150°C, pendant environ 3 h, à une température de 230°C. Pendant les premières 90 mn, ou environ, la réaction d'échange d'ester se fait. Pendant l'heure suivante, ou environ, pendant que la température de réaction est lentement diminuée, on distille l'excès d'éthylène glycol de la masse de réaction, à la pression atmosphérique. Lorsque la température a atteint 254°C, l'élimination de l'éthylène glycol, par distillation sous pression réduite, commence. Après que pratiquement tout l'éthylène glycol a été ainsi éliminé, la température de la masse de réaction est augmentée progressivement pendant environ 1 h, à environ 274°C. Ensuite, on maintient cette température, tout en réduisant progressivement la pression à environ 2 mm de Hg. On maintient cette faible pression, pendant 1 h supplémentaire, jusqu'à ce que la viscosité intrinsèque (mesurée dans un mélange de 60/100 de phénol et 40/100 de chloro-

- benzène), du produit résultant (appelé généralement "polyester") soit d'environ 0,64, c'est-à-dire équivalente à une viscosité inhérente de 0,62. Pendant cette période, on élimine continuellement l'éthylène glycol, par distillation, de la masse à réaction, et la température de la masse reste égale à environ
- 5 256°C. Quand la viscosité de la masse fondu a la valeur souhaitée, on met le polymère fondu et on le refroidit dans une atmosphère d'azote, à la température ambiante. On obtient ainsi le polytéraphthalate d'éthylène glycol sous une forme cristalline. La durée de polymérisation en phase fondu représente la durée totale, en mn, pendant le cycle sous vide.
- 10 EXEMPLE 1 - On ajoute, à 388 g (deux moles) de téraphthalate de diméthyle et à 213 g (3,44 moles) d'éthylène glycol, $0,0402 \text{ g} (70 \times 10^{-6} \text{ de Ge})$ de dioxyde de germanium soluble (GeO_2), $(1,0 \times 10^{-4} \text{ mole de Ge, par mole de téraphthalate de diméthyle})$; le dioxyde de germanium est dissous dans les réactifs. Après mille secondes de réaction, à 193°C-196°C, il ne s'est formé que 9 ml de méthanol, des 162 ml de méthanol théoriques attendus. On ajoute ensuite $0,1608 \text{ g}$ de $\text{GeO}_2 (15,3 \times 10^{-4} \text{ moles de Ge}) (280 \times 10^{-6} \text{ de Ge})$. En 1700 s supplémentaires 24 ml de méthanol se sont formés et ont distillé, ce qui représente 15/100 de la quantité théorique.
- 20 A partir de la petite quantité de méthanol qui est formée et qui a distillé, il est évident que le cation germanium n'est pas approprié comme catalyseur d'alcoolyse pour la réaction d'échange d'ester.
- 15 EXEMPLE 2 - On utilise, comme catalyseur d'alcoolyse de la même manière qu'à l'exemple 1, un cation zinc provenant d'un acétate de zinc dihydraté, pour la réaction d'ester et l'on obtient les résultats suivants :
- 25 On ajoute à 388 g (2 moles) de téraphthalate de diméthyle et 248 g (4 moles) d'éthylène glycol, $0,085 \text{ g} (3,8 \times 10^{-4} \text{ moles de zinc}) (65 \times 10^{-6} \text{ de zinc})$ d'acétate de zinc dihydraté. Après 2000 secondes de réaction, à des températures supérieures à 220°C, toute la quantité théorique de 162 ml d'éthanol s'est dégagée. L'exemple 2 démontre que le cation zinc provenant de l'acétate de zinc dihydraté a un effet catalytique fort sur la réaction d'échange d'ester, comparée à l'activité du cation germanium utilisé à l'exemple 1.
- 30 EXEMPLES 3 à 6 - On fait réagir, dans les exemples 3 à 6, 34 kg de téraphthalate de diméthyle et 22 kg d'éthylène glycol dans toutes les phases de réaction d'échange d'ester et de polycondensation en présence d'un cation zinc qui joue
- 35 à la fois le rôle de catalyseur d'alcoolyse et de catalyseur de polycondensation, suivant les procédés connus de la polymérisation en phase fondu, comme décrit généralement ci-dessus, jusqu'à ce que l'on ait une viscosité, exprimée en viscosité inhérente (VI), de 0,62. On marque pour chaque exemple la durée de polymérisation en phase fondu en minutes nécessaires pour atteindre la
- 40 viscosité inhérente souhaitée. On utilise diverses concentrations de cation

zinc provenant d'acétate de zinc dihydraté, comme cela est décrit au tableau I ci-après. La quantité de cation zinc appelée " 10^{-6} Zn" dans le tableau signifie le nombre de parties de cation zinc pour un million de parties de téraphthalate de diméthyle utilisé.

TABLEAU I

Exemple	" 10^{-6} Zn"	Durée de polymérisation en phase fondu en minute pour atteindre une V.I. de 0,62
3	32,5	360 *
4	65	218
5	130	168
6	260	163

* extrapolé de VI = 0,43 à 215 mn ; 0,53 à 300 mn

Au-dessus de 130×10^{-6} de catalyseur zinc, on observe un nivelingement de la durée de réaction à un temps relativement long d'environ 160 mn.

Les durées de polymérisation en phase fondu des exemples 4, 5 et 6, respectivement, sont portées aux figures 2 et 3 et rattachées par des lignes solides.

EXEMPLES 7 à 13 - Dans les exemples 7 à 13, on effectue la réaction de polyestérification de la même manière qu'aux exemples 3 à 6. Dans chaque exemple, on utilise 65×10^{-6} de Zn. Toutefois, dans les exemples 7 à 10, on dissout le cation germanium, provenant d'une forme soluble de dioxyde de germanium, avec de l'acétate de zinc dihydraté dans l'éthylène glycol et le téraphthalate de diméthyle pour former la combinaison catalytique de polycondensation synergique de l'invention, que l'on utilise alors pour effectuer à la fois la réaction de formation de monomère et la réaction de polycondensation. Dans les exemples 11 à 13, on effectue la réaction d'échange d'ester en présence de zinc comme seul catalyseur, et on ajoute le germanium, à la fin de la réaction, au monomère pour former la combinaison catalytique de polycondensation synergique, que l'on utilise alors pour effectuer la polycondensation du monomère. On donne au tableau II les résultats obtenus.

TABLEAU II

Exemple	Catalyseurs en 10^{-6}		Durée de polymérisation en phase fondu, exprimée en mn, pour obtenir une visco- site inhérente de 0,62
	Zn	Ge	
7	65	9	154
8	65	18	150
9	65	36	140
10	65	72	141
11	65	145	157
12	65	290	180
13	65	580	143

Les exemples 7 à 13 montrent que l'utilisation d'une petite quantité

de cation germanium en association avec le cation zinc est efficace comme combinaison catalytique, et que l'utilisation de plus grandes quantités de cation germanium en association avec le cation zinc n'est pas aussi efficace comme combinaison catalytique, en augmentant d'ailleurs les vitesses de polymérisation ou de polycondensation. A partir des données ci-dessus, on peut voir que les combinaisons catalytiques qui contiennent entre environ 18×10^{-6} et 72×10^{-6} de cation germanium associé à 65×10^{-6} de cation zinc donnent les vitesses optimales de polymérisation, avec les plus petites quantités de cation germanium nécessaires. Ainsi, tandis que la vitesse de polymérisation dans l'exemple 13 est dans le même intervalle que celle des exemples 8 à 10, une quantité de germanium 8 fois plus grande est nécessaire.

On porte à la Fig.1 les données des exemples 4 et 7 à 13. On porte les données des exemples 7 à 13 et on les rattache par lignes pointillées à la Fig.2.

EXEMPLES 14 à 16 - On effectue la réaction de polyestérification dans les exemples 14 à 15 de la même manière qu'aux exemples 7 à 10, et on effectue l'exemple 16 de la même manière qu'aux exemples 11 à 13, à l'exception que le rapport de cation zinc au cation germanium présent dans les combinaisons catalytiques est constant à 1 atome de zinc pour 0,5 atome de germanium, ce qui correspond à un rapport de $1,8 \times 10^{-6}$ de Zn pour $1,0 \times 10^{-6}$ de Ge. On donne au tableau III ci-dessous les résultats obtenus, on donne également à ce tableau les résultats de l'exemple 9 pour montrer la tendance que l'on retrouve à la Fig.3 par la ligne pointillée.

TABLEAU III

Exemple	Catalyseurs, 10^{-6}		Durée de polymérisation en phase fondue exprimée en mn pour obtenir une viscosité inhérente de 0,62
	Zn	Ge	
14	32,5	18	200
9	65	36	140
15	130	72	123
16	260	145	98

L'effet synergique du cation germanium sur le cation zinc, en association dans un rapport fixe, dans une combinaison catalytique est facilement évident. L'utilisation de 145×10^{-6} de cation germanium en association avec 65×10^{-6} de cation zinc avec une durée de polymérisation de 157 mn (Exemple 2, tableau III) est très significative. Mais quand on utilise que 36×10^{-6} de cation germanium en association avec 65×10^{-6} de cation zinc (exemple 9), la durée de polymérisation n'est que de 140 mn. Si l'on utilise le cation zinc seul, on a une durée de polymérisation de 218 mn, comme on peut le voir à l'exemple 4 au tableau I. Ainsi, on peut voir qu'une quantité relativement petite de cation germanium a un effet de synergie sur le cation zinc, pour donner une combinaison catalytique, qui a une meilleure activité catalytique,

que ne le ferait une quantité relativement plus grande de cation germanium.

EXEMPLE 17 - Les effets de synergie de la nouvelle combinaison catalytique de l'invention sont démontrés aux exemples 1 à 16, en utilisant comme "témoin" la durée de polymérisation exprimée en mm dans un procédé de polymérisation en

5 phase fondue. Toutefois, dans la fabrication commerciale du polytéraphthalate d'éthylène glycol, on a l'habitude d'effectuer la polymérisation ou la polycondensation à la viscosité inhérente souhaitée, en soumettant le prépolymère à un courant de gaz inerte chaud en phase solide, procédé en "lit fluidisé", plutôt que d'utiliser un procédé de polymérisation en phase fondue. Ce procédé
10 en "lit fluidisé" est bien connu, on le décrit par exemple au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 497 477, exemple 2.

Suite aux étapes du procédé de polycondensation en phase solide connu, le prépolymère de polytéraphthalate d'éthylène glycol, préparé à partir des réactifs, catalysé suivant le procédé décrit à l'exemple 9, avec une combinaison
15 catalytique comprenant 65×10^{-6} de cation zinc provenant d'acétate de zinc dihydraté, et 36×10^{-6} de cation germanium provenant d'un dioxyde de germanium soluble, est polycondensé jusqu'à ce qu'on obtienne une viscosité inhérente de 0,63, en 2 heures. Cette période pour la réaction de polycondensation en phase solide se compare favorablement avec la durée de polycondensation en phase
20 fondue de l'exemple 9, qui est égale d'au moins 140 mm.

EXEMPLE 18 - La résine de polytéraphthalate d'éthylène glycol préparée suivant le procédé décrit à l'exemple 17 est extrudée en feuille de support de film qui a une épaisseur de 0,18 mm à la température d'extrusion normale de 282°C. On ne rencontre aucun problème d'extrusion. Les propriétés mécaniques et thermiques de la feuille terminée préparée avec cette résine sont essentiellement les mêmes que celles d'une résine de polytéraphthalate d'éthylène glycol catalysé par un mélange zinc-antimoine, de qualité commerciale acceptable. La teneur en scouillure de la feuille finie est dans l'intervalle normal pour une résine non stabilisée et acceptable pour des applications commerciales pour des utilisations de films et de fibres.

Si le cation germanium utilisé dans l'invention dérive d'un dioxyde de germanium soluble, il est évident pour l'homme de l'art, que d'autres composés de germanium qui sont solubles dans l'éthylène glycol et le téraphthalate de diméthyle, ou dans le monomère préparé à partie de ces réactifs peuvent être utilisés
35 comme source de cation germanium. Par exemple, on peut utiliser des alkoxydes inférieur de germanium, plus particulièrement l'éthoxyde de germanium et le tétrachlorure de germanium comme décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 074 913 et au brevet anglais 1 254 879. De la même façon, d'autres composés de zinc solubles, tels que d'autres acétates, d'autres chlorures, nitrates, alkoxydes et acetyl-acétonate de zinc peuvent être utilisés comme source de cation zinc.
40

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour préparer une résine de polyester linéaire qui consiste à condenser un ester dialkylique inférieur d'un acide dicarboxylique avec un glycol en présence d'un catalyseur d'alcoolyse par une réaction d'échange d'ester pour former un monomère, puis à continuer de le chauffer et à le polycondenser en présence d'un catalyseur de polycondensation dans des conditions qui facilitent l'élimination du glycol, comme sous-produit, pour former cette résine de polyester, caractérisé en ce que l'on chauffe et en ce que l'on condense le monomère en présence d'une quantité catalytique d'une combinaison catalytique de polycondensation synergique qui contient une quantité catalytique de cation zinc et une quantité catalytique synergique de cation germanium, le dit cation zinc et le dit cation germanium étant présents dans la dite combinaison dans le rapport en masse d'environ 1,8 partie de cation zinc pour 1 partie de cation germanium.
- 5 15 2 - Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue le chauffage et la polycondensation du monomère en présence d'une combinaison catalytique de polycondensation synergique contenant par million de parties du dit ester dialkylique inférieur d'un acide dicarboxylique utilisé, d'environ 32 à 260 parties de cation zinc et d'environ 18 à 145 parties de cation germanium dissoutes dans le dit monomère dans un rapport d'environ 1,8 partie de cation zinc pour 1 partie de cation germanium, toutes les parties étant exprimées en masse.
- 10 20 25 3 - Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de la combinaison catalytique de polycondensation synergique comprend d'environ 65 parties de cation zinc en association avec environ 36 parties de cation germanium soluble pour un million de parties du diester dialkylique de l'acide carboxylique utilisé pour préparer le monomère, toutes les parties étant exprimées en masse.
- 30 35 4 - Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'ester dialkylique inférieur d'un acide dicarboxylique est le téraphthalate de diméthyle.
- 5 - Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le glycol est l'éthylène glycol.
- 6 - Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que la dite quantité catalytique de la combinaison catalytique de polycondensation synergique est dissoute dans le dit ester et le dit glycol avant que la réaction d'échange d'esters ne commence.
- 30 35 40 7 - Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité catalytique de cation zinc est dissoute dans le dit ester et le dit glycol avant que la réaction d'échange d'esters ne commence et en ce que la quantité catalytique synergique de cation germanium est dissoute dans le

monomère avant que le chauffage supplémentaire et la polycondensation du monomère ne soient commencés.

- 8 - Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que la combinaison catalytique de polycondensation synergique comprend essentiellement d'environ 65 parties de cation zinc en association avec une quantité catalytique synergique de cation germanium pour un million de parties d'un ester dialkylique de l'acide carboxylique utilisé pour préparer ce monomère, toutes les parties étant exprimées en masse.
- 9 - Procédé conforme à la revendication 2, caractérisé en ce que le cation zinc et le cation germanium représentent environ 50 parties à environ 400 parties par million de parties du téréphthalate de diméthyle utilisé.
- 10- Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on chauffe et polycondense en phase fondu.
- 11- Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on chauffe et polycondense en phase solide.
- 12- Polyester linéaire d'un ester dialkylique inférieur d'un acide dicarboxylique avec un glycol caractérisé en ce qu'il est préparé selon un procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 3.
- 13 -Polytétréphthalate d'éthylène glycol caractérisé en ce qu'il est préparé selon un procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

73 06010

2173075

Pl. 1-3

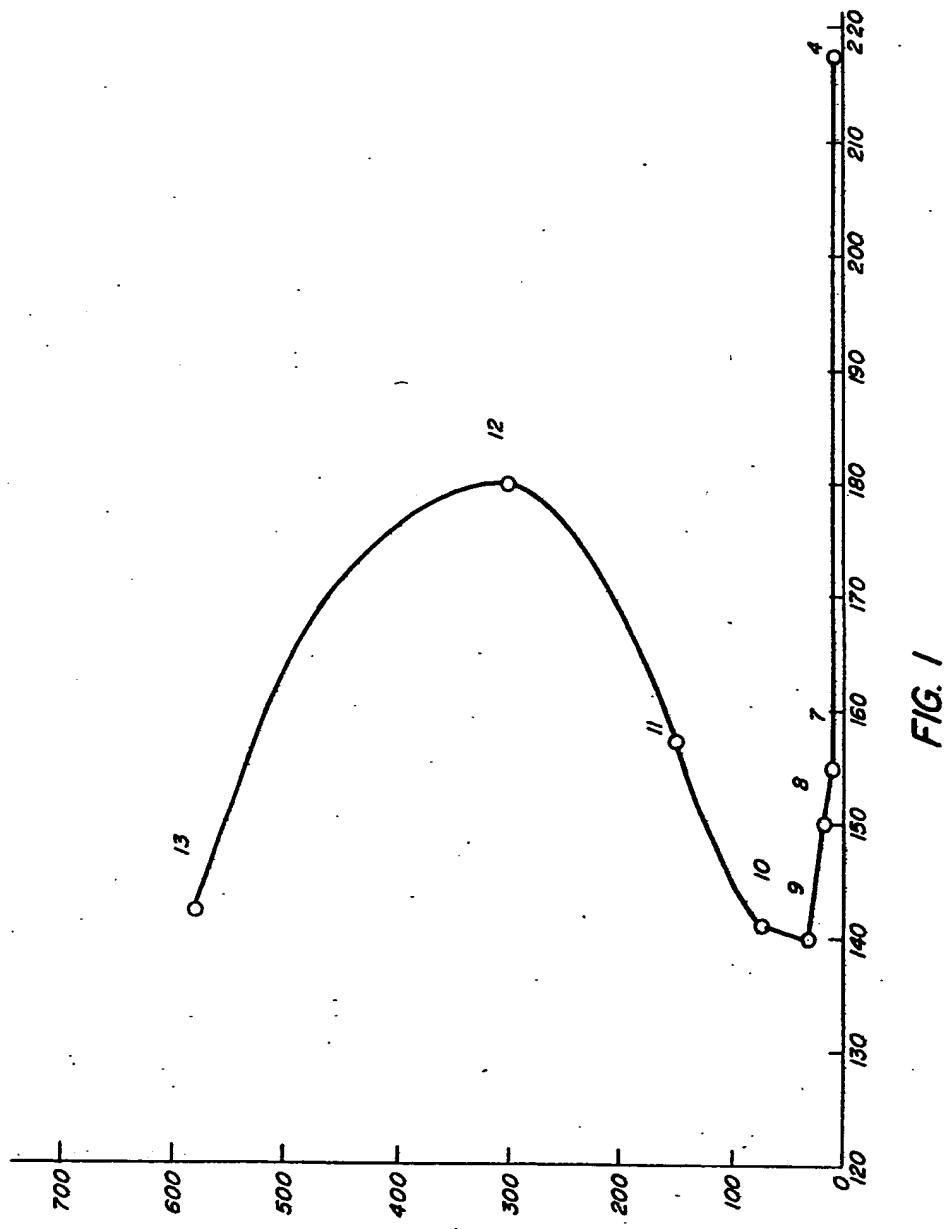


FIG. 1

73 06010

2173075

Pl. II-3

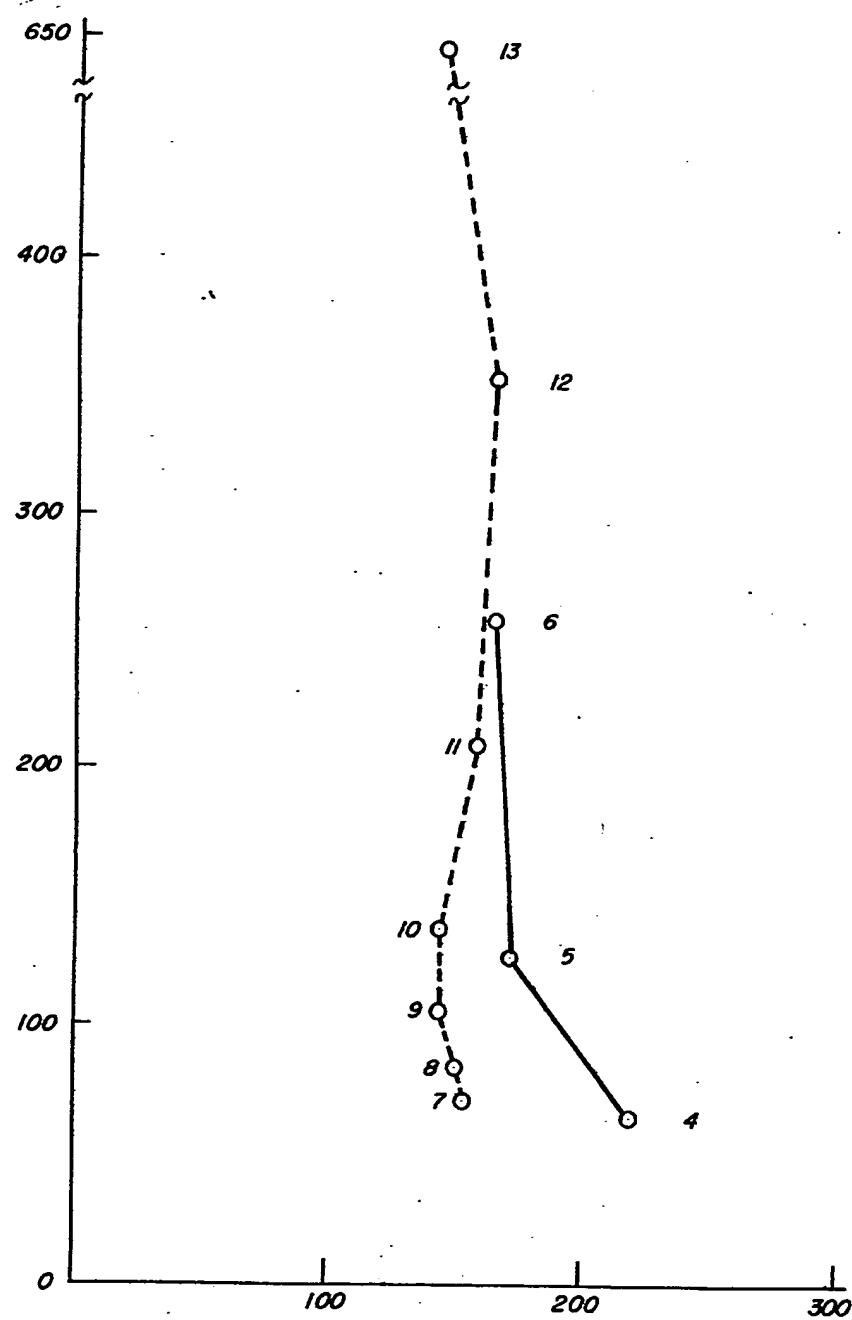


FIG. 2

73 06010

2173075

Pl. III-3

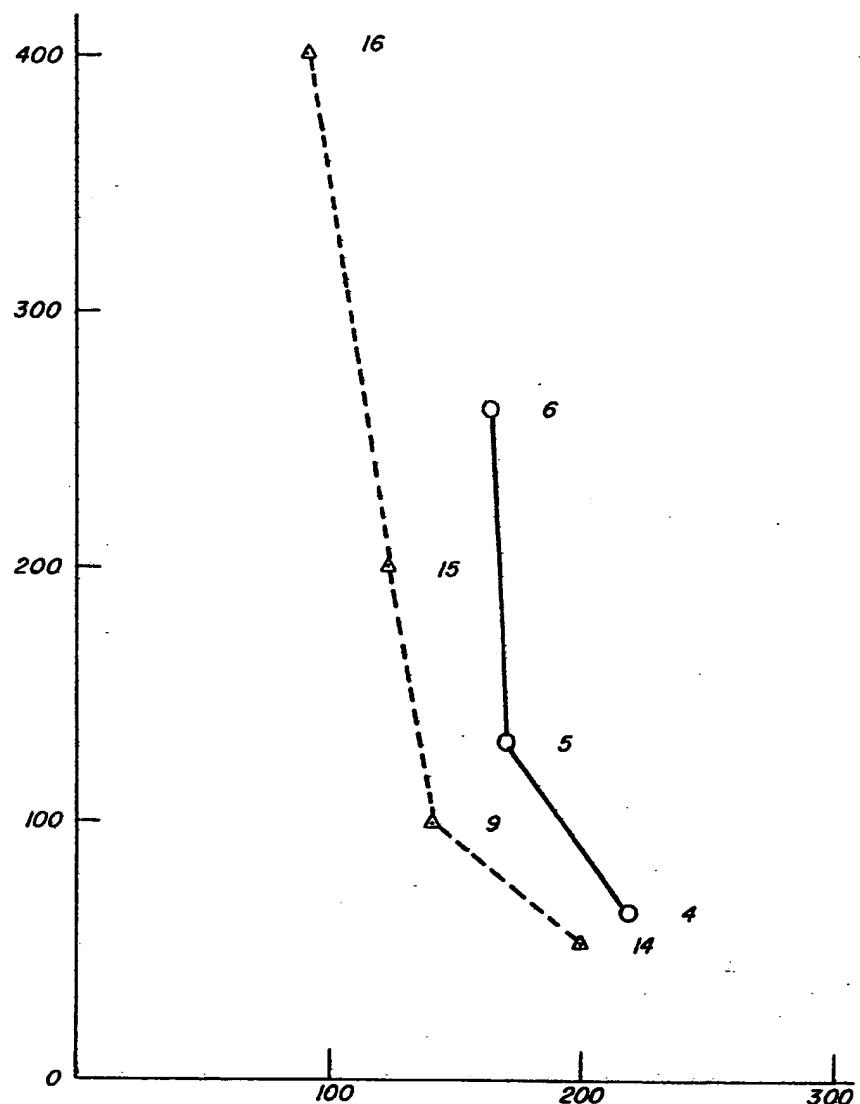


FIG. 3